

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Bacharelado em Física

**Criticalidade e Anomalia na Densidade em uma Dimensão**

**Eduardo Osório Rizzatti**

Trabalho de Conclusão do Curso  
**Bacharelado em Física**

Orientadora: Profa. Marcia Cristina Bernardes Barbosa

**Porto Alegre, 17 de novembro de 2014**



# Sumário

1	Introdução	5
2	A Solução Analítica	9
3	O Modelo	15
4	Transições de Fase	21
5	Conclusões	29
A	Potencial de Gibbs no Estado Fundamental	31
B	Transformações de Legendre	35



# Capítulo 1

## Introdução

O comportamento termodinâmico e dinâmico de um sistema de partículas simples interagindo através de um potencial repulsivo atenuado ("core softened") tem atraído atenção desde o trabalho fundamental de Stell e Hemmer [1] na década de 70. O potencial proposto por Stell e Hemmer tem uma caroço duro seguido de uma região atenuada que pode ser um ombro ou uma rampa [1, 2, 3]. Este sistema caracteriza-se por apresentar duas escalas de interação: uma mais próxima associada ao ombro e uma mais distante que pode ser atrativa. A proposta dos autores é que este tipo de potencial e de sistema aparentemente tão simples podem apresentar duas fases líquidas: uma de baixa densidade associada à escala atrativa e outra de alta densidade associada ao ombro repulsivo. A coexistência entre estas duas fases terminaria em um ponto crítico que se somaria ao ponto crítico líquido-gás.

Alguns anos mais tarde Debenedetti e colaboradores [4] mostraram que um sistema de partículas interagindo através deste tipo de potencial pode apresentar um coeficiente de expansão térmica a pressão constante que se torna negativo. Consequentemente, a densidade apresenta uma região de temperaturas onde aumenta com o aumento da temperatura. Aumentando-se ainda mais a temperatura o comportamento volta a ser usual, ou seja, a densidade diminui com o aumento da temperatura. Nestes sistemas, portanto, existe uma temperatura onde a densidade é máxima, denominada de temperatura de máxima densidade, TMD. O interesse da comunidade científica no estudo deste tipo de potencial se deve ao fato de que apesar de ser um

potencial simples, ou seja, tratável analiticamente e computacionalmente, consegue reproduzir tanto a anomalia na densidade como a presença de um segundo ponto crítico.

A presença de uma temperatura de máxima densidade tem sido observada em uma série de sistemas experimentalmente tais como Te [5], Ga, Bi [6], S [7, 8],  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  [10] e água líquida [9]. Simulações igualmente mostram a presença de uma TMD para sílica [11, 12], silício [13] e  $\text{BeF}_2$  [11]. A presença de duas fases líquidas tem sido observada experimentalmente para fósforo [14] em simulações para sílica [15], silício [13] e água [16].

Estes sistemas, que apresentam características muito diversas, têm em comum o fato de formarem na fase líquida e sólida estruturas de densidades diferentes. No caso particular da água, as moléculas de água interagem tanto através de ligações de van der Waals ligações de hidrogênio, ambas de natureza eletrostática. As interações de van der Waals apresentam um mínimo de energia para distâncias mais próximas do que as ligações de hidrogênio, formando uma estrutura tetraédrica como ilustra a Fig. 1. A combinação e competição entre ligações de hidrogênio e van der Waals dão origem a estruturas denominadas de tetrâmeros, as quais interagem com ou sem ligações de hidrogênio formando octâmeros. Os octâmeros podem ser abertos ou fechados. O potencial alusivo à interação entre tetrâmeros, a qual origina estas estruturas abertas e fechadas, apresenta duas escalas: uma responsável pelos octâmeros mais densos sem ligação de hidrogênio e outra que origina octâmeros menos densos com ligações de hidrogênio conforme ilustra a Fig. 1-3.

O potencial efetivo ilustrado na Fig. 1-3 mostra a ligação entre o potencial de duas escala de caroço atenuado e o sistema físico. Analogias similares podem ser feitas entre os demais sistemas onde as anomalias e dupla criticalidade se fazem presentes.

Surgem, portanto, duas questões complementares. Se existe uma relação entre os potenciais complexos dos sistemas com anomalia e dupla criticalidade e potenciais de duas escalas, seria possível mostrar que a presença de anomalia leva à existência de uma região crítica? A resposta a esta pergunta tem repercussões interessantes, pois, no caso particular da água, as duas fases líquidas nunca foram observadas, enquanto

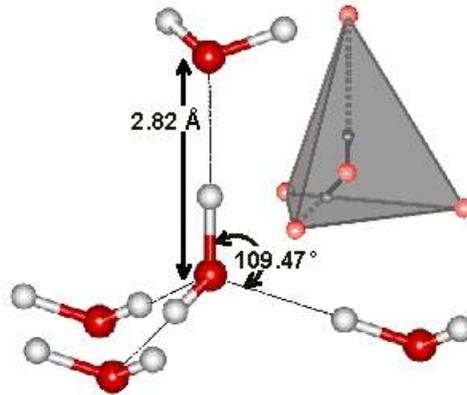


Figura 1-1: Moléculas de água interagindo através de ligações de hidrogênio.

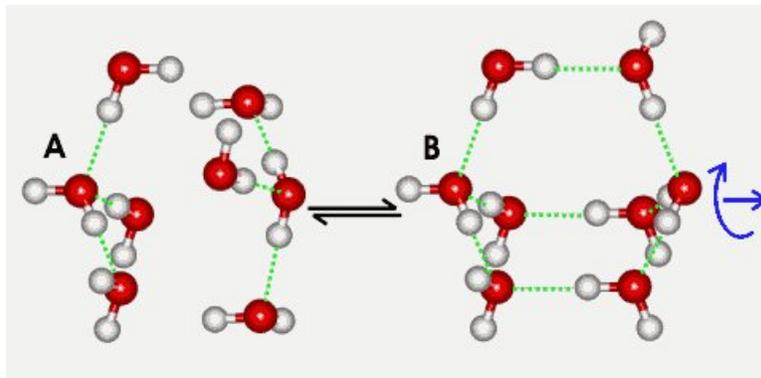


Figura 1-2: Octômeros com e sem ligações de hidrogênio

que a presença de anomalias foi detectada experimentalmente há décadas.

A segunda questão tem uma motivação mais conceitual. Se um sistema com duas escalas de interação apresenta dupla criticalidade, um sistema com três escalas apresentaria tripla criticalidade. Conseqüentemente, se criticalidade e anomalia estão correlacionadas, um sistema de três escalas deveria apresentar igualmente uma dupla região de anomalias na densidade.

Neste trabalho iremos responder às questões acima usando um modelo de três escalas. Ao invés de usarmos simulações onde as restrições de baixas temperaturas não permitem analisar em sua completude o diagrama de fases de temperatura e pressão iremos usar um modelo exatamente solúvel. A solução exata terá a desvantagem de que a análise terá de ser feita em uma dimensão.

O trabalho se divide da seguinte forma. No capítulo 3, o método de solução exata

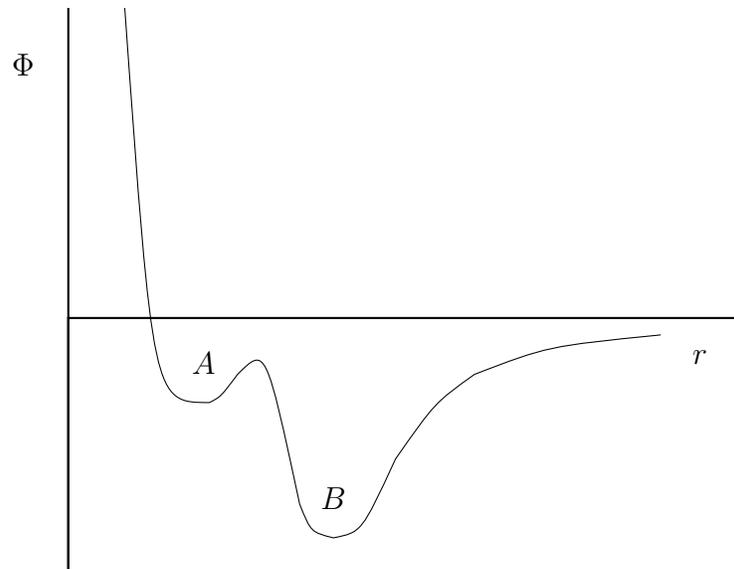


Figura 1-3: Potencial de interação de duas escalas: uma mais próxima representando as interações de van der Waals e uma mais distante representando as ligações de hidrogênio.

unidimensional é apresentado. No capítulo 4, o modelo de três escalas é apresentado e a presença de regiões de anomalia na densidade é analisada para diferentes parâmetros. No capítulo 5, o diagrama de fases de pressão versus temperatura é estudado para diferentes parâmetros explorando a presença de regiões de criticalidade a temperatura nula. Conclusões encerram o trabalho.

# Capítulo 2

## A Solução Analítica

Consideramos um sistema clássico unidimensional formado por um conjunto de partículas de massa  $m$  cujas interações se restringem aos vizinhos adjacentes. Apesar de idênticas, as partículas são distinguíveis, o que possibilita indexá-las e determinar suas posições  $\{q_i\}$  na reta e seus respectivos momentos lineares  $\{p_i\}$ . Dada uma condição inicial  $\omega = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , ou microestado, a evolução temporal  $t \rightarrow \omega_t$  desse sistema autônomo no espaço de fase  $\Omega$  é descrita pela função Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) . \quad (2.1)$$

Definimos  $\mathbf{q} = (q_0, \dots, q_N)$  e  $\mathbf{p} = (p_0, \dots, p_N)$ , com  $U$  a energia potencial total associada ao sistema de  $N + 1$  componentes. Como estabelecemos que a interação ocorre entre os pares adjacentes através de um potencial  $\Phi$  invariante por translações, escrevemos  $U$  na forma

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i=0}^{N-1} \Phi(q_{i+1} - q_i) . \quad (2.2)$$

A tentativa de se conectar a estrutura da termodinâmica às peculiaridades da evolução temporal do conjunto de partículas conduz à associação, através de médias temporais, de observáveis ou estados a funções definidas no espaço de fase. Considerando que a medição de um observável (associado a uma função  $f$  em  $\Omega$ ) em  $t_0$

é realizado em um intervalo de tempo  $\Delta$  grande em comparação com as escalas de tempo no domínio microscópico, é razoável definir seu valor macroscópico como

$$f^*(\omega) = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta} \int_{t_0}^{t_0+\Delta} f(\omega_t) dt \quad (2.3)$$

de forma que não haja dependência com  $t_0$ . Ainda, supondo que o sistema visite qualquer conjunto aberto do espaço de fase é razoável que a média de  $f$  em  $\Omega$ , expressa por

$$\langle f \rangle = \int_{\Omega} f(\omega) d\omega , \quad (2.4)$$

coincida com sua média temporal [17]. A igualdade

$$\langle f \rangle = f^*(\omega) \quad (2.5)$$

é uma forma de se enunciar a hipótese ergódica e conduz à definição do ensemble microcanônico [18],[19]. Supomos, então, que este sistema encontre-se isolado, com número de partículas, volume ocupado  $V$ , e energia  $E$  estabelecidos . Aqui, sem perda de generalidade, tomamos  $q_0$  e  $q_N$  fixos, com  $q_0 < q_1 < \dots < q_N$  definindo uma região  $A$  no espaço de configurações (o volume do sistema é simplesmente  $V = q_N - q_0$ ). Considerando (2.5), a medida microcanônica <sup>1</sup> corresponde à medida uniforme e invariante, em que todos os microestados acessíveis são equiprováveis, descrita por

$$d\mu(\omega) = \frac{1}{\Gamma(E)} \delta(\mathcal{H}(\omega) - E) d\omega , \quad (2.6)$$

---

<sup>1</sup>Tornamos a medida  $d\omega$  adimensional fazendo

$$dqdp \mapsto \frac{1}{h} dqdp .$$

A interpretação de  $h$  remete ao princípio da incerteza, o qual descreve a impossibilidade de medição simultânea de um componente  $p$  do momento de uma partícula e sua correspondente componente de posição  $q$ . Isso impinge uma dada resolução maximal aos estados microscópicos descritos no espaço de fase. Ou seja, podemos conceber um espaço de fase formado por células tais que  $h = \delta q \delta p$  [20].

onde o fator de normalização  $\Gamma$  é a função de partição microcanônica. Esta corresponde ao número de microestados acessíveis de acordo com tais restrições

$$\Gamma = \int_{\Omega} \delta(\mathcal{H}(\omega) - E) d\omega . \quad (2.7)$$

Entretanto, dada a dificuldade de se contar todas as distintas configurações, relaxamos o vínculo relativo à energia. Ao invés de considerarmos o sistema isolado, permitimos que este troque calor, através de uma parede diatérmica, colocando-o em contato com um reservatório térmico  $R_1(\beta)$  à temperatura  $\beta^{-1} = k_B T$ . Deixa-se, pois, que a energia total do sistema varie, reduzindo o número de vínculos na esperança de tornar o problema solúvel. Em outras palavras, passamos do ensemble microcanônico para o canônico, o qual consiste de medidas de probabilidade  $d\mu$  definidas no espaço de fase segundo

$$d\mu(\omega) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}(\omega)]}{Z(\beta, V, N)} d\omega , \quad (2.8)$$

sendo  $Z$  o fator de normalização. Trata-se da função canônica de partição, obtida segundo

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \int e^{-\beta\mathcal{H}(\omega)} d\omega \\ &= \frac{1}{h^{N-1}} Q(\beta, V, N) \int_{\mathbb{R}^{N-1}} e^{-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{\Lambda^{N-1}} Q(\beta, V, N) , \end{aligned}$$

onde  $Q$  é sua parte configuracional

$$Q(\beta, V, N) = \int_A e^{-\beta U(\mathbf{q})} d\mathbf{q}$$

e  $\Lambda = \Lambda(\beta)$ , o comprimento de onda térmico de de Broglie

$$\Lambda = \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{1/2} . \quad (2.9)$$

Explicitamente, temos

$$Q(\beta, V, N) = \int_{q_0 < q_1 < \dots < q_N} \dots \int e^{-\beta[\Phi(q_2 - q_1) + \dots + \Phi(q_N - q_{N-1})]} dq_1 \dots dq_{N-1}$$

A dificuldade desta soma reside no acoplamento de termos correspondentes aos primeiros vizinhos, principalmente no que concerne aos vínculos geométricos impostos. Para remover esse empecilho relaxamos outro parâmetro extensivo, o volume do sistema. Permitimos então que seu tamanho varie, colocando-o em contato com um reservatório de volume,  $R_2(p)$ , a uma pressão fixa  $p$ . Uma forma bastante simples de se fazê-lo consiste em fixar  $q_0$  deixando a outra extremidade  $q_N$  livre, ainda considerando  $q_0 < q_1 < \dots < q_N$ . Como a interação entre eles depende apenas de suas distâncias relativas, definimos a transformação de coordenadas  $(q_1, \dots, q_N) \mapsto (r_1, \dots, r_N)$  da forma

$$r_i = q_i - q_{i-1},$$

com  $i = 1, \dots, N$ . A transformação preserva volumes uma vez que

$$\frac{\partial(r_1, \dots, r_N)}{\partial(q_1, \dots, q_N)} = 1.$$

Dessa forma, temos um sistema que apresenta temperatura e pressão definidas pelos reservatórios  $R_1$  e  $R_2$ , respectivamente. Passamos a um outro enesemble, o das pressões [21], caracterizado por uma medida de probabilidade da forma

$$d\mu(\omega) = \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H}(\omega) + pV(\omega))]}{J(\beta, p, N)} d\omega \tag{2.10}$$

onde a normalização  $J$  é obtida de acordo com

$$J(\beta, p, N) = \int_0^\infty Z(\beta, V, N) e^{-\beta p V} dV \quad (2.11)$$

$$= \int_{q_0 < q_N} Z e^{-\beta p (q_N - q_0)} dq_N \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{\Lambda^N} \int_{q_0 < q_N} Q e^{-\beta p (q_N - q_0)} dq_N \quad (2.13)$$

Incluindo a mudança de variáveis, segue que a parte configuracional de  $J$  é dada por

$$\begin{aligned} J^*(\beta, V, N) &= \int_{r_1, \dots, r_N > 0} \dots \int \exp \{-\beta[\Phi(r_1) + \dots + \Phi(r_N)]\} \times \\ &\quad \times \exp \{-\beta[p(r_1 + \dots + r_N)]\} dr_1 \dots dr_N \\ &= \int_{r_1, \dots, r_N > 0} \dots \int \exp \{-\beta[\Phi(r_1) + pr_1]\} \times \dots \times \\ &\quad \times \exp \{-\beta[\Phi(r_N) + pr_N]\} dr_1 \dots dr_N \\ &= \left( \int_0^\infty \exp \{-\beta[\Phi(r) + pr]\} dr \right)^N. \end{aligned}$$

Obtém-se, portanto, uma expressão simplificada para a função de partição  $J$  [22]

$$J(\beta, p, N) = \left\{ \frac{1}{\Lambda} \int_0^\infty \exp \{-\beta[\Phi(r) + pr]\} dr \right\}^N. \quad (2.14)$$

A cada ensemble associa-se, no limite termodinâmico, um potencial termodinâmico, cuja convexidade (concavidade) em seus argumentos naturais vincula-se à estabilidade do sistema. A passagem de um uma medida à outra confere a tais funções relações específicas entre seus pontos e planos tangentes, exploradas ao longo do texto através transformações de Legendre. Incorporemos, a seguir, tal solução a uma classe de potenciais de interesse, para a qual se garante a equivalência entre os diferentes ensembles estatísticos.



# Capítulo 3

## O Modelo

Consideramos que o potencial de interação  $\Phi$  entre partículas adjacentes separadas por uma distância  $r$  assuma a forma

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ V_0, & \sigma < r < \sigma(1 + \lambda_1) \\ V_1, & \sigma(1 + \lambda_1) < r < \sigma(1 + \lambda_2) \\ 0, & \sigma(1 + \lambda_2) < r, \end{cases} \quad (3.1)$$

onde definimos  $V_1 = kV_0$ , com  $k \in [0, 1]$  conforme a Fig. 3-1. Uma vez que a interação é restrita aos primeiros vizinhos deve-se ter  $\Phi(r) = 0$ , para  $r > 2\sigma$ , ou, equivalentemente,  $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 1$ . Por simplicidade de notação, adotamos  $V_0 = \sigma = k_B = 1$ . Para este potencial, a função geradora  $J$  pode ser escrita em termos dos parâmetros  $k$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , conforme a equação

$$J = \frac{1}{\Lambda^N} \left\{ \frac{1}{\beta p} e^{-\beta p} \left[ e^{-\beta p \lambda_1} (e^{-\beta k} - e^{-\beta}) + e^{-\beta p \lambda_2} (1 - e^{-\beta k}) + e^{-\beta} \right] \right\}^N. \quad (3.2)$$

Tomando o limite termodinâmico, com  $N \rightarrow \infty$ , obtemos a energia livre de Gibbs  $g$  por partícula

$$g(\beta, p) = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \log J(\beta, p, N).$$

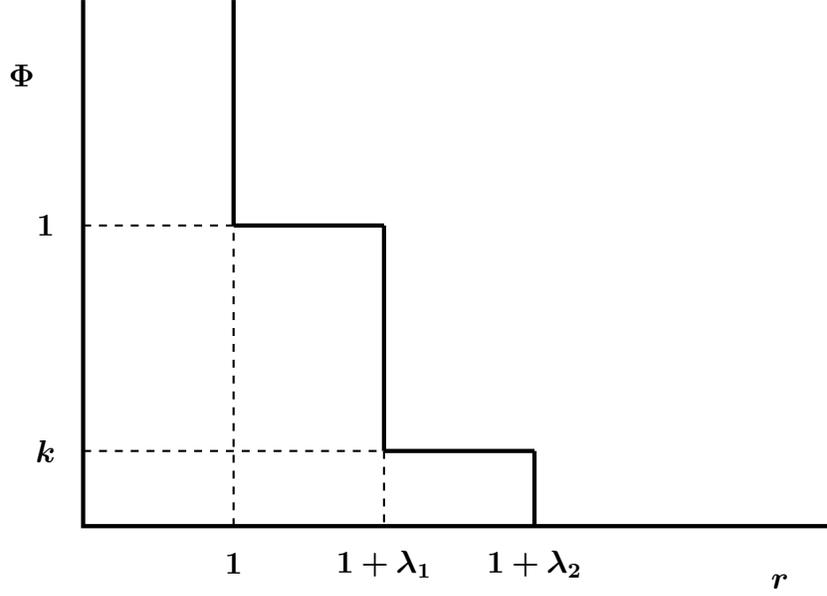


Figura 3-1: Representação do potencial de interação entre pares.

Incorporando-se a solução (3.2), podemos expressá-la por

$$g(\beta, p) = p - \frac{1}{\beta} \log [e^{-\beta p \lambda_1} (e^{-\beta k} - e^{-\beta}) + e^{-\beta p \lambda_2} (1 - e^{-\beta k}) + e^{-\beta}] - \frac{1}{\beta} \log \left[ \frac{1}{\Lambda \beta p} \right]. \quad (3.3)$$

Determinamos, então, a equação de estado  $v = v(\beta, p)$  através de

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{\beta}. \quad (3.4)$$

Explicitamente, segue que

$$v = 1 + \frac{1}{\beta p} + \frac{[\lambda_1 e^{-\beta p \lambda_1} (e^{-\beta k} - e^{-\beta}) + \lambda_2 e^{-\beta p \lambda_2} (1 - e^{-\beta k})]}{[e^{-\beta p \lambda_1} (e^{-\beta k} - e^{-\beta}) + e^{-\beta p \lambda_2} (1 - e^{-\beta k}) + e^{-\beta}]}. \quad (3.5)$$

Desejamos analisar a presença de anomalia na densidade do sistema e como esse comportamento é suscetível a variações nas escalas de energia e distância que caracterizam o potencial de interação  $\Phi$ . Nesse sentido, uma região <sup>1</sup> apresenta tal anomalia

---

<sup>1</sup>Refere-se a um subconjunto do diagrama de fases (pressão versus temperatura) do sistema. O diagrama de fases é formado pelos valores de pressão  $p$  e temperatura  $T$  correspondentes a estados de equilíbrio acessíveis ao sistema.

termodinâmica se a densidade do sistema aumenta com o aumento de temperatura, mantendo-se a pressão fixa. Equivalentemente, quando para um conjunto de estados de equilíbrio  $(T, p)$  o coeficiente de expansão térmico à pressão constante  $\alpha$ , definido por

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (3.6)$$

apresentar valores negativos. Naturalmente, em regiões não anômalas, a densidade diminui com o aumento da temperatura considerando uma dada pressão. Conectando ambas as regiões, caracterizadas por  $\alpha > 0$  ou  $\alpha < 0$ , existem curvas de máximo e mínimo na densidade (TMD e TmD, respectivamente) para as quais se tem  $\alpha = 0$ .

A ideia básica, então, é estudar o sinal da função resposta  $\alpha$  para diferentes valores de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  bem como  $k$ , formando configurações distintas dentro dessa classe de potenciais. Tomemos, inicialmente, um caso bastante simples em que suprimimos uma escala de distância, fazendo  $\lambda_1 = 0$ . Analisando-se o sinal do coeficiente de expansão térmica  $\alpha$ , determinamos os estados de extremos na densidade. Nessa situação, obtemos uma região de anomalia na densidade conforme indica a Fig. 3-2. Notam-se que as curvas que representam extremos na densidade se estendem até  $T = 0$ .

Se, por outro lado, incluirmos a escala de distância anteriormente suprimida, é possível a ocorrência de duas regiões de anomalia na densidade, conforme a escolha dos parâmetros  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $k$ . Por exemplo, fixando  $\lambda_2 = 0.8$ , obtemos duas delas para  $\lambda_1 = 7/20$  e  $k = 7/16$ , enquanto que apenas uma para  $\lambda_1 = 0.6$  e  $k = 0.75$ , conforme a Fig. 3-3 ilustra. Notemos, ainda, que ambas se estendem até  $T = 0$ .

À primeira vista, parece razoável que a inclusão dessa nova escala possibilite o surgimento de mais uma região anômala no diagrama de fases, dado que ao sistema é acessível mais uma escala de distância de possível equilíbrio estável. Entretanto, como vimos anteriormente, isso não ocorre para qualquer escolha de parâmetros. A pergunta imediata que surge é a seguinte: quais seriam as configurações de  $\Phi$  que determinam a ocorrência de uma ou duas regiões anômalas. Analisemos, pois, as diferentes possibilidades fixando um valor para  $\lambda_2$  e permitindo que  $\lambda_1$  e  $k$  variem.

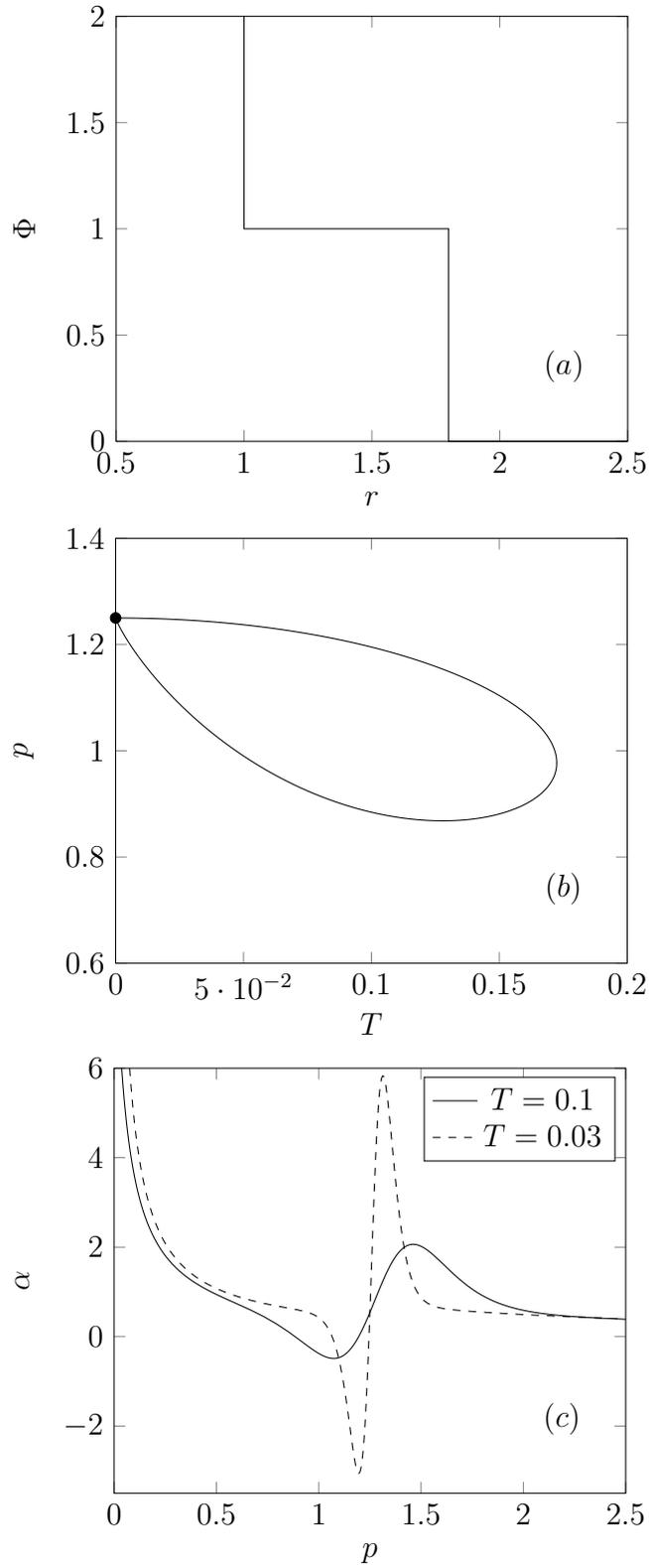


Figura 3-2: (a) Potencial  $\Phi$  versus  $r$  para  $\lambda_1 = 0$ . (b) Pressão versus temperatura ilustrando os pontos de extremo na densidade. (c)  $\alpha$  versus pressão ilustrando o cruzamento em  $\alpha = 0$  e sua divergência para  $T \rightarrow 0$ .

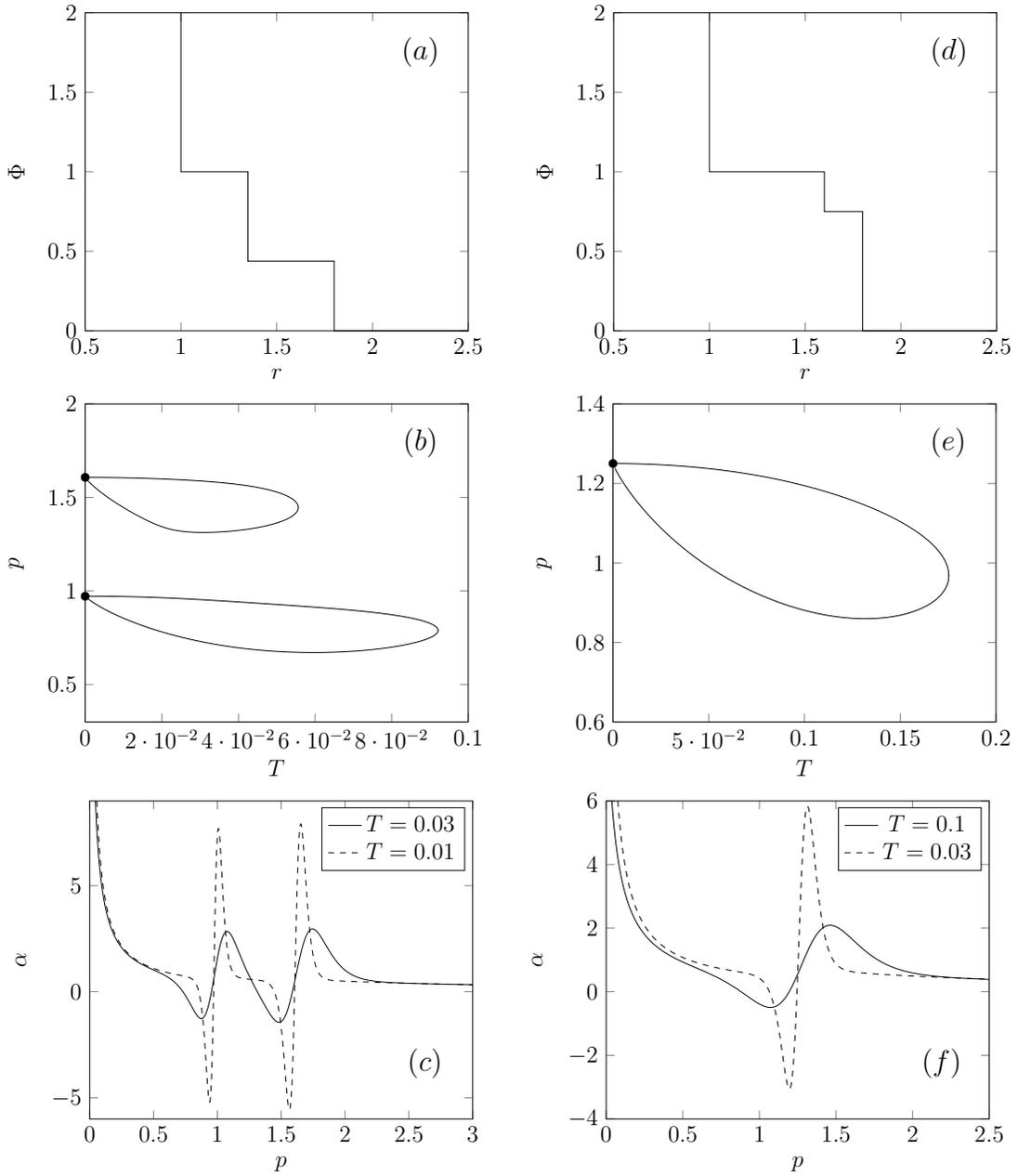


Figura 3-3: (a) Potencial  $\Phi$  versus  $r$  para  $\lambda_2 = 0.8$ ,  $\lambda_1 = 7/20$  e  $k = 7/16$ . (b)/(e) Região de pressão versus temperatura delimitando as curvas de extremo na densidade. (c)/(f)  $\alpha$  versus pressão ilustrando o cruzamento em  $\alpha = 0$  e sua divergência para  $T \rightarrow 0$ . (d) Potencial  $\Phi$  versus  $r$  para  $\lambda_2 = 0.8$ ,  $\lambda_1 = 0.6$  e  $k = 0.75$ .

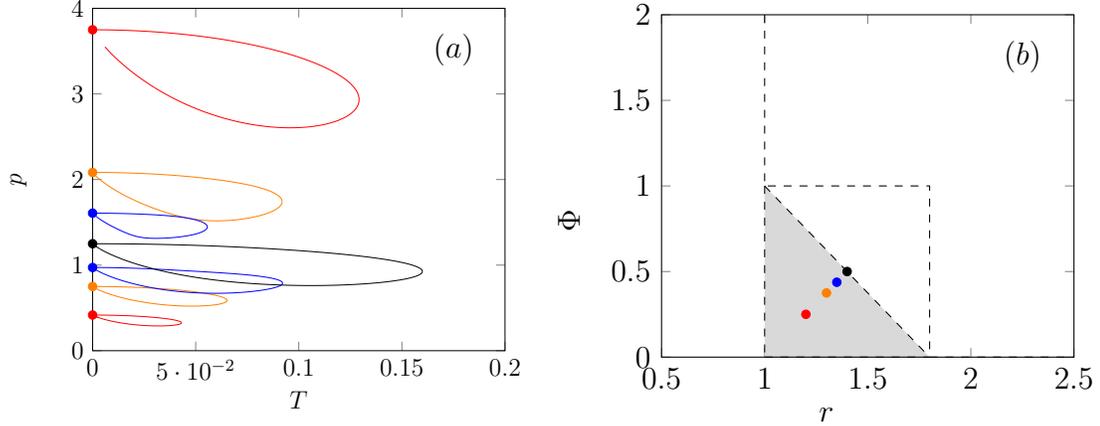


Figura 3-4: (a) Pressão versus temperatura ilustrando as curvas de externo na densidade referentes aos potenciais da figura (b). (b) Potenciais como ilustrado na Fig. 3-1 onde os pontos representam  $(1 + \lambda_1, k)$ . As cores dos pontos definem as curvas em (a).

Obviamente, nessas condições, a interação fica completamente determinada ao especificarmos  $k$  e  $\lambda_1$ ; em outras palavras, ao designarmos o ponto  $(1 + \lambda_1, k)$  no gráfico de  $\Phi$  versus  $r$ . Percebe-se que arbitrando-se  $\lambda_1$ , a anomalia termodinâmica referida se manifesta em duas regiões do diagrama de fases se

$$k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad (3.7)$$

isto é, se o ponto  $(1 + \lambda_1, k)$  pertencer à região aberta hachurada no gráfico da Fig. 3-4. Caso contrário apenas um zona anômala é verificada. Tendo mapeado as diferentes configurações (dentro de uma mesma classe), é necessário entender os mecanismos que relacionam as escalas de energia e distância à presença e ao comportamento da anomalia na densidade. O intuito da próxima seção é, pois, de sugerir tal explicação.

# Capítulo 4

## Transições de Fase

É conhecido que sistemas em uma dimensão com interações de alcance finito não exibem transições de fase [20], [23], a menos que consideremos o caso limite para o qual se tenha  $T \rightarrow 0$ , destituído de significado físico explícito. De fato, a própria solução (2.14), a qual assume que interação  $\Phi$  opera entre partículas adjacentes, está de acordo com tal resultado. Tal relação implica que o potencial de Gibbs  $g = g(T, p)$  é uma função analítica de seus argumentos para  $T, p > 0$ ; suas derivadas são, dessa forma, funções analíticas nesse domínio. Como o volume por partícula  $v$  é dado por  $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$ , definida uma temperatura  $T$ , associa-se a cada valor de pressão  $p$  um único valor de volume  $v(T, p)$ . Isso indica a impossibilidade de coexistência de fases para temperaturas finitas. Trata-se, portanto, de um caso especial do teorema de Van Hove [24], o qual abrange interações que se estendem além dos primeiros vizinhos, considerando alcance finito. Analisemos, então, as possíveis transições de fase para o sistema proposto no limite de  $T \rightarrow 0$ , no intuito de relacioná-las às regiões de comportamento anômalo na densidade.

Nesse regime, a função de Gibbs assume duas formas possíveis. Se  $k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ ,

temos (ver detalhes no Apêndice A)

$$g(p) = \begin{cases} -\infty, & p = 0 \\ (1 + \lambda_2)p, & 0 < p < \frac{k}{\lambda_2 - \lambda_1} \\ (1 + \lambda_1)p + k, & \frac{k}{\lambda_2 - \lambda_1} < p < \frac{1-k}{\lambda_1} \\ 1 + p, & \frac{1-k}{\lambda_1} < p. \end{cases} \quad (4.1)$$

Em contrapartida, para  $k > 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ , vale que

$$g(p) = \begin{cases} -\infty, & p = 0 \\ (1 + \lambda_2)p, & 0 < p < \frac{1}{\lambda_2} \\ 1 + p, & \frac{1}{\lambda_2} < p. \end{cases} \quad (4.2)$$

Portanto, para  $T \rightarrow T_0 = 0$ , o potencial termodinâmico  $g = g(p)$ , apesar de sua concavidade bem definida, apresenta pontos  $p_0$  de não analiticidade (dependendo da escolha dos parâmetros  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $k$ ) conforme elucidada a Fig. 4-1. Tal comportamento sugere que dada a pressão  $p_0$ , o sistema torna-se instável nesse limite, particionandose em duas fases individualmente estáveis. Chamamos o estado  $(T_0, p_0)$ , o qual é fronteira da região de estabilidade, de ponto crítico. Nessas condições, as fases podem experimentar uma variação finita de volume específico dada uma variação infinitesimal de temperatura ou pressão. Isso implica a divergência das funções respostas  $\alpha$  e  $\kappa_T$  em tais estados críticos, provenientes das seguintes derivadas segundas de  $g$  (ver Fig. 4-1 e Fig. 3-3)

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = v\alpha, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = -v\kappa_T. \quad (4.3)$$

Para este sistema, as curvas de extremo na densidade partem de um ponto crítico, uma vez que a divergência do coeficiente de expansão  $\alpha$  (associada à transição de fase) marca sua mudança de sinal (associada à anomalia). O número de pontos críticos determina, dessa forma, o número de regiões anômalas. Resta analisar a relação

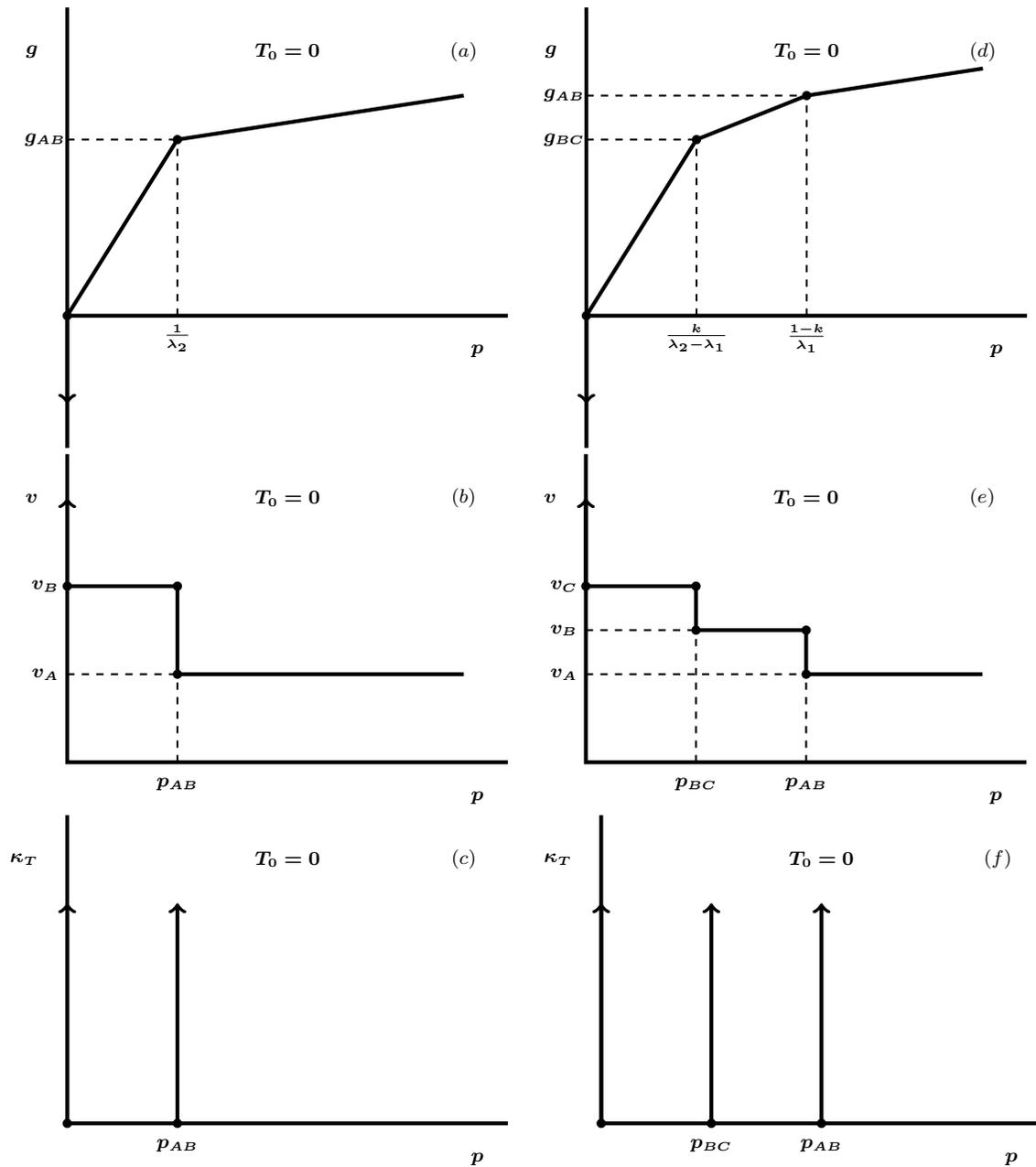


Figura 4-1: As figuras (a), (b) e (c) referem-se a potenciais com  $k > 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ . Ilustram, respectivamente, o potencial de Gibbs  $g$ , o volume específico  $v$  e a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  em função da pressão  $p$ . Analogamente, As figuras (d), (e) e (f) referem-se a potenciais satisfazendo  $k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ .

geométrica entre as escalas do potencial de interação e o número de pontos críticos.

Conseqüentemente, buscamos uma conexão entre a interação  $\Phi$  e os potenciais termodinâmicos. Podemos concebê-la através de seu valor esperado  $\langle \Phi \rangle$ , definido para estados de equilíbrio através da medida de probabilidade do ensemble das pressões. Definindo-se  $\xi = \xi(\beta, p)$  por

$$\xi = \int_0^\infty \exp \{-\beta[\Phi + pr]\} dr, \quad (4.4)$$

temos que

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle &= \frac{\int_0^\infty \Phi \exp \{-\beta[\Phi + pr]\} dr}{\int_0^\infty \exp \{-\beta[\Phi + pr]\} dr} \\ &= \langle \Phi + pr \rangle - p \langle r \rangle \\ &= -\frac{\partial \log \xi}{\partial \beta} - pv. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Por outro lado, da equação podemos expressar o potencial de Gibbs como

$$g = -\frac{1}{\beta} \log \left( \frac{\xi}{\Lambda} \right),$$

e escrever o termo desconhecido na equação acima conforme

$$\frac{\partial \log \xi}{\partial \beta} = -g - \beta \frac{\partial g}{\partial \beta} + \frac{1}{2\beta}. \quad (4.6)$$

Ainda, considerando que

$$\frac{\partial g}{\partial \beta} = \frac{\partial g}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = s \frac{T}{\beta}, \quad (4.7)$$

extraímos a relação

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle &= g + Ts - \frac{1}{2\beta} - pv \\ &= u - \frac{1}{2\beta}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Portanto, para  $\beta \rightarrow \infty$ , o valor esperado da interação coincide com a energia interna do sistema:

$$\langle \Phi \rangle = u . \quad (4.9)$$

Desejamos, então, determinar  $u$  nesse limite (ver Apêndice B para uma formulação alternativa), considerando que obtemos o potencial de Gibbs de imediato, pois partimos de uma solução pelo ensemble das pressões.

Considerando a equação fundamental  $u = u(s, v)$ , obtém-se a equação de estado  $T = T(s, v)$  a partir de sua variação com a entropia [25]

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v . \quad (4.10)$$

Se fixarmos uma temperatura  $T_0$ , estabelecemos, através da Eq.(4.10), uma relação para a entropia em função do volume,  $s = s(v)$ . Nessas condições, a equação fundamental é dependente de um único parâmetro extensivo; podemos, pois, representá-la por  $u = u(v)$ . No caso  $T_0 = 0$ ,  $u$  é expresso por

$$u(v) = g(p) - pv , \quad (4.11)$$

uma transformada de Legendre unidimensional envolvendo o par de variáveis conjugadas  $(-p, v)$ . Portanto,

$$p = -\frac{du}{dv} . \quad (4.12)$$

A menos de uma constante aditiva, isso nos permite obter  $u$  por integração direta da equação diferencial anterior conhecendo-se  $p = p(v)$  :

$$u(v) = - \int p(v) dv + C . \quad (4.13)$$

A Fig. 4-2 explicita a obtenção de  $u$  graficamente nos dois casos de interesse. Nessa representação torna-se flagrante o mecanismo que determina o número de transições

de fase em  $T = 0$ . Para que cada uma das fases seja estável devemos ter  $p_{BC} < p_{AB}$ ; o que está atrelado à manutenção da convexidade de  $u$  como função de volume  $v$ . Na transição, temos dois estados  $A$  e  $B$  tais que

$$g_A = g_B \quad (4.14)$$

Como  $g = u - Ts + pv$  se reduz à  $g = u + pv$  em  $T = 0$ , segue que

$$u_A + p_{AB}v_A = u_B + p_{AB}v_B$$

$$\therefore p_{AB} = \frac{u_A - u_B}{v_B - v_A} = \tan \theta_{AB}. \quad (4.15)$$

Analogamente ao caso anterior, vale que  $p_{BC} = \tan \theta_{BC}$ . Logo, obtemos usando, obtemos a relação

$$\tan \theta_{BC} < \tan \theta_{AB}. \quad (4.16)$$

Por outro lado, temos as relações

$$\tan \theta_{AB} = \frac{1 - k}{\lambda_1}, \quad \tan \theta_{BC} = \frac{k}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (4.17)$$

Portanto, a condição é equivalente à

$$k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad (4.18)$$

em concordância com os resultados anteriores.

Em suma, se o sistema apresenta duas transições de fase (além do ponto crítico relativo à singularidade em  $p = 0$  e  $T = 0$ ), aquela correspondente a densidades maiores deve ocorrer a uma pressão inferior, caso contrário, as fases coexistentes não seriam individualmente estáveis. Isso se verifica somente se os parâmetros livres que caracterizam o potencial satisfazem à desigualdade (4.18). A implicação geométrica

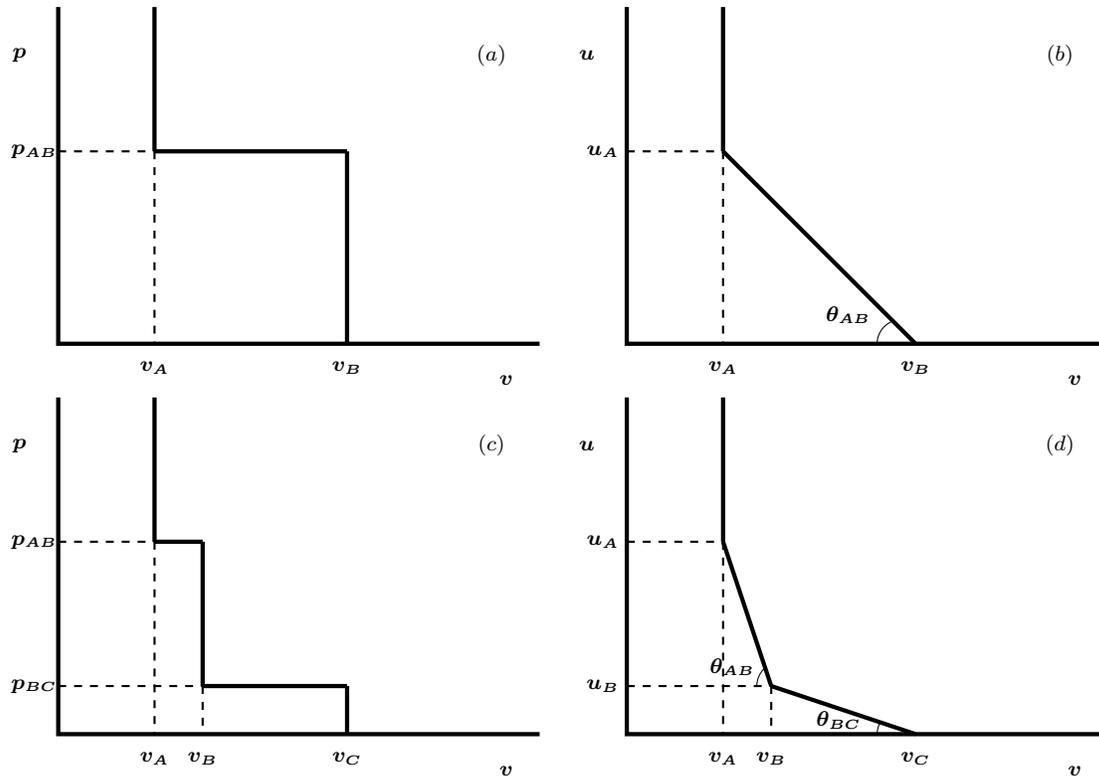


Figura 4-2: (a) Pressão  $p$  versus volume específico  $v$  e (b) energia interna  $u$  versus volume  $v$  para o caso da Eq.(4.1). (c) Pressão  $p$  versus volume específico  $v$  e (d) energia interna  $u$  versus volume  $v$  para o caso da Eq.(4.2).

desse fato está na preservação da convexidade característica de  $u$ , associada a estabilidade do sistema. Não satisfeita a condição, o sistema ignora a escala intermediária (responsável pela segunda região de coexistência) e opta por coexistir apenas nas escalas extremas de distância. Ainda, à separação de fase em  $T = 0$  está associada a origem do comportamento anômalo da densidade. O sistema particionado em fases no estado fundamental experimental, conforme a temperatura varia, uma tendência de estar mais próximo a uma fase ou outra dependendo da pressão a que está submetido. O resultado pode ser facilmente generalizado para a inclusão de outras escalas de energia e distância.



# Capítulo 5

## Conclusões

Partindo-se de um modelo simples e analiticamente tratável [22], a despeito da dimensionalidade restrita, obtivemos uma conexão entre a criticalidade e o comportamento anômalo da densidade para essa classe de sistemas. Tal conexão é determinada pelo coeficiente de expansão térmica a pressão constante  $\alpha$ , o qual diverge nos pontos críticos de tal forma a determinar sua mudança de sinal, assinalando a presença da anomalia. As regiões anômalas estão, portanto, atreladas às fases que coexistem no estado fundamental.

Analisou-se, ainda, como a geometria do potencial de interação  $\Phi$  determina o número de pontos críticos e, conseqüentemente, o número de regiões anômalas. Dependendo da escolha dos parâmetros livres que o caracterizam, verifica-se uma região anômala associada à dupla criticalidade, ou duas zonas anômalas associadas à tripla criticalidade. Os resultados encontrados neste trabalho foram testados em um modelo tridimensional onde dupla anomalia e tripla criticalidade foi verificada [26].



# Apêndice A

## Potencial de Gibbs no Estado Fundamental

Analisemos com detalhes a obtenção de  $g$  nesse limite. Consideremos  $p > 0$  fixado e definimos a diferença entre as escalas por  $\delta = \lambda_2 - \lambda_1$ . Reescrevemos a Eq.(3.3) em termos desse novo parâmetro

$$g(\beta, p) = p(1 + \lambda_1) - \frac{1}{\beta} \log [e^{-\beta k} - e^{-\beta} + e^{-\beta p \delta} (1 - e^{-\beta k}) + e^{-\beta(1-p\lambda_1)}] - \frac{1}{\beta} \log \left[ \frac{1}{\Lambda \beta p} \right]. \quad (\text{A.1})$$

Dado que  $\Lambda(\beta) \propto \beta^{1/2}$ , a contribuição do último termo é nula, pois

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \log \beta = 0,$$

reduzindo o limite à

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} g(\beta, p) = p(1 + \lambda_1) - \lim_{\beta \rightarrow \infty} s_1(\beta, p), \quad (\text{A.2})$$

onde  $s_1(\beta, p) = \frac{1}{\beta} \log [e^{-\beta k} - e^{-\beta} + e^{-\beta p \delta} (1 - e^{-\beta k}) + e^{-\beta(1-p\lambda_1)}]$ . Tomando-se  $0 < k < 1$ , a ideia básica é comparar a magnitude dos expoentes que compõem o argumento logarítmico da função  $s_1$ .

Primeiramente, consideremos  $1 - p\lambda_1 < 0$  ou, equivalentemente,  $p > \frac{1}{\lambda_1}$ . Nesse caso,  $e^{-\beta(1-p\lambda_1)}$  torna-se o único termo relevante; o limite assume a seguinte forma

$$\begin{aligned}\lim_{\beta \rightarrow \infty} g(\beta, p) &= p(1 + \lambda_1) + (1 - p\lambda_1) \\ &= p + 1 .\end{aligned}$$

Agora, façamos  $p < \frac{1}{\lambda_1}$ . Nesse caso, o limite simplifica-se em

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} g(\beta, p) = p(1 + \lambda_1) - \lim_{\beta \rightarrow \infty} s_2(\beta, p) , \quad (\text{A.3})$$

onde  $s_2(\beta, p) = \frac{1}{\beta} \log [e^{-\beta k} + e^{-\beta p\delta} + e^{-\beta(1-p\lambda_1)}]$ . Nessa etapa três magnitudes são relevantes, definidas por  $\psi_1 = k$ ,  $\psi_2 = p\delta$  bem como  $\psi_3 = 1 - p\lambda_1$ . A ideia é compará-las de forma a obtermos alguma relação que envolva puramente a geometria do potencial de interação.

Destacam-se três valores de  $p$  que marcam a comparação entre os termos anteriores, sempre no regime  $p < \frac{1}{\lambda_1}$ :

$$\frac{1}{\lambda_2}, \quad \frac{k}{\delta}, \quad \frac{1 - k}{\lambda_1} . \quad (\text{A.4})$$

Observa-se que

$$\frac{k}{\delta} > \frac{1}{\lambda_2} \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_2} > \frac{1 - k}{\lambda_1} . \quad (\text{A.5})$$

Logo, temos duas possibilidades para análise:  $k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  e  $k > 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ . Considerando-se os valores de  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $\psi_3$  em cada região (ver Fig. A-1) determinamos os limites desejados.

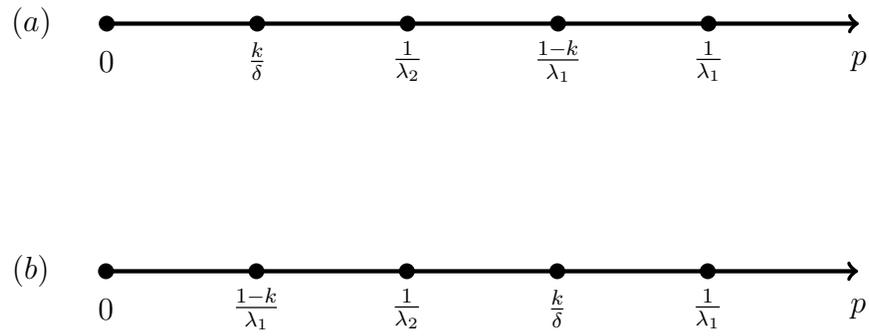


Figura A-1: Os intervalos no domínio de pressão relevantes à determinação do limite. Em (a), temos  $k < 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ . Em (b), ilustra-se o caso  $k > 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ .



# Apêndice B

## Transformações de Legendre

O caráter geométrico inerente às representações fundamentais da termodinâmica permite a análise da relação estreita entre o número de pontos críticos e as escalas de energia e distância que caracterizam o potencial . Tais representações, arraigadas aos diferentes ensembles estatísticos, estão conectadas por transformações de Legendre. Considere uma função real  $y$  de uma variável real  $x$  ;  $y$  é convexa<sup>1</sup> [27], [28] em seu domínio se o segmento de reta que une dois pontos de seu gráfico fica acima do próprio gráfico, ou seja, se

$$y(tx_1 + (1 - t)x_2) < ty(x_1) + (1 - t)y(x_2) , \quad (\text{B.2})$$

$\forall t \in (0, 1)$  e  $x_1 \neq x_2 \in \mathbb{R}$  .

Assumindo que seja diferenciável nessa região, parametrizamos a associação  $x \mapsto y(x)$  de uma forma alternativa. Pensando em termos do gráfico da função no plano  $xy$ , podemos representar essa mesma curva considerando-a como envoltória de uma família de retas tangentes a cada ponto pertencente a essa curva. Cada reta é caracterizada por uma inclinação  $\xi$  e o valor  $\eta$  em que intercepta o eixo  $y$  . Logo, a cada

---

<sup>1</sup>Se  $y$  é continuamente diferenciável duas vezes, então a convexidade pode ser expressa pela condição

$$\frac{d^2y}{dx^2} > 0 , \quad (\text{B.1})$$

ou seja, se sua hessiana for positiva definida.

ponto  $(x, y)$  da curva pode-se associar um elemento da família de retas caracterizado pelo par  $(\xi, \eta)$ . Isso é possível, pois a convexidade exigida impede que se relacione uma mesma inclinação a interceptos distintos; a nova representação fica bem definida e de maneira equivalente à original, sendo, portanto, inversível. Essa dualidade entre retas e pontos [29] é utilizada para se definir uma transformação de variáveis, a transformada de Legendre  $\mathcal{L}$

$$(x, y) \xrightarrow{\mathcal{L}} (\xi, \eta) , \quad (\text{B.3})$$

do espaço referente às coordenadas  $(x, y)$  da curva para o espaço  $(\xi, \eta)$  que codifica a informação acerca da família de retas tangentes à curva. Extraímos, pois, a seguinte relação entre os parâmetros da transformação

$$\frac{y - \eta}{x - 0} = \xi , \quad (\text{B.4})$$

a qual implica que  $\eta$  é da forma

$$\eta = y - \xi x . \quad (\text{B.5})$$

Como definimos

$$\xi = \frac{dy}{dx} , \quad (\text{B.6})$$

obtemos uma relação  $\xi = \xi(x)$  (continuamente diferenciável, digamos) a qual pode ser invertida localmente para  $x = x(\xi)$  desde que se cumpra

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{d^2y}{dx^2} \neq 0. \quad (\text{B.7})$$

Tal condição alude à necessidade da manutenção da convexidade de  $y$  , a qual está ligada à estabilidade do sistema termodinâmico no contexto das equações fundamentais. Consegue-se obter, pois,  $\eta = \eta(\xi)$  , completando-se a transformação.

A diferenciabilidade de  $y$  não é necessária para que possamos estabelecer uma

relação dual entre inclinações e pontos nos mesmos moldes anteriores. De fato, pode-se generalizar a ideia anterior requerendo apenas a convexidade da função [30]. Dada uma família de retas com inclinação  $\xi$ , buscamos determinar aquela cujo intercepto  $\eta$  seja mínimo, desde que a reta definida intercepte o gráfico da função. Ou seja, dentre as retas que interceptam o gráfico de  $y$ , satisfazendo

$$\xi x + \eta = y(x) , \quad (\text{B.8})$$

buscamos aquelas que minimizam  $\eta$ . Define-se, portanto, sua transformada de Legendre <sup>2</sup> conforme

$$\eta(\xi) = \inf_x \{y(x) - \xi x\} . \quad (\text{B.9})$$

Se  $y$  não é diferenciável em um ponto  $x^*$ , mas apresenta derivadas laterais  $y'_-$  e  $y'_+$ , a relação dada pela Eq.(B.8) implica que

$$\eta = y(x^*) - \xi x^* , \quad (\text{B.10})$$

de onde obtemos uma função linear em  $\xi$ . A inclinação pode, então, assumir valores no intervalo  $[y'_-, y'_+]$ . O ponto  $x^*$  de não diferenciabilidade induz, dessa forma, uma função linear da inclinação no espaço dual<sup>3</sup>.

Para  $T = 0$ , queremos passar da representação de Gibbs com  $g = g(p)$  para a representação da energia interna  $u = u(v)$ . Esta é obtida a partir de uma transformação

---

<sup>2</sup>Se  $y$  é diferenciável, a extremização de  $\eta$  pode ser estabelecida por

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\xi} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{d}{dx}(y(x) - \xi x) &= 0 \\ \Leftrightarrow \xi &= \frac{dy}{dx} , \end{aligned}$$

conforme a análise prévia. Tal procedimento alude ao princípio maximização de entropia e suas formas equivalentes em termos dos potenciais fundamentais, onde as variáveis intensivas surgem como multiplicadores de Lagrange.

<sup>3</sup>Se a função é côncava definimos a transformação por

$$\eta(\xi) = \sup_x \{y(x) - \xi x\} .$$

de Legendre envolvendo o par de variáveis conjugadas  $(v, -p)$  segundo

$$u(v) = \sup_p \{g(p) - pv\} . \quad (\text{B.11})$$

Graficamente, obtemos o mesmo resultado anterior (em que determinou-se  $u$  pela integração da equação de estado  $p = p(v)$ ) só que diretamente do potencial de Gibbs e dando especial atenção aos seus pontos de não analiticidade, representantes da separação de fases discutidas.

# Referências Bibliográficas

- [1] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [2] G. Stell and P. C. Hemmer. *J. Chem. Phys.*, 56:4274, 1972.
- [3] E. A. Jagla. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, 58:1478, Aug. 1998.
- [4] P. G. Debenedetti, V. S. Raghavan, and S. S. Borick. *J. Chem. Phys.*, 95:4540, 191.
- [5] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 65 ed. edition, 1984.
- [7] G. E. Sauer and L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967.
- [8] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983.
- [9] G. S. Kell. *J. Chem. Eng. Data*, 20:97, 1975.
- [10] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [11] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [12] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2281, 1997.
- [13] S. Sastry and C. A. Angell. *Nature Mater.*, 2:739, 2003.

- [14] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi. *Nature (London)*, 403:170, 2000.
- [15] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole. *Phys. Rev. E*, 63:011202, 2000.
- [16] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Nature (London)*, 360:324, 1992.
- [17] Lebowitz, J. and Penrose, O. (1973). *Modern ergodic theory*. Physics Today, 26(2), p.23.
- [18] Huang, K. (1963). *Statistical mechanics*. New York: Wiley.
- [19] Landau, L. and Lifshits, E. (1958). *Statistical physics*. London: Pergamon Press.
- [20] Gallavotti, G. (1999). *Statistical mechanics: a short treatise*. Berlin: Springer.
- [21] Salinas, S. (1999). *Introducao a fisica estatistica*. Sao Paulo: EDUSP.
- [22] Takahashi, H. (1966). *Mathematical Physics in One Dimension*. Academic Press, pp.25-34.
- [23] Ruelle, D. (1969). *Statistical mechanics*. New York: W.A. Benjamin.
- [24] Van Hove, L. *Sur l'intégrale de configuration pour les systèmes de particules à une dimension*. Physica, 16, 137-143, 1950.
- [25] Callen, H. (1960). *Thermodynamics*. New York: Wiley.
- [26] Barbosa, M., Salcedo, E. and Barbosa, M. (2013). *Multiple liquid-liquid critical points and density anomaly in core-softened potentials*. Physical Review E, 87(3).
- [27] Rudin, W. (1964). *Principles of mathematical analysis*. New York: McGraw-Hill.
- [28] Dieudonne, J. (1977). *Treatise on analysis*. New York: Academic Press.
- [29] Tisza, L. (1966). *Generalized thermodynamics*. Cambridge, Mass.: M.I.T. Press.
- [30] Sternberg, S. (1954). *Legendre transformations of curves*. Proc. Amer. Math. Soc., 5(6), pp.942-942.